

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-038553

(43)Date of publication of application : 12.02.1999

(51)Int.Cl. G03C 1/76
B41M 5/40
D21H 27/00
G03C 1/79

(21)Application number : 09-188412

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 14.07.1997

(72)Inventor : TAMAGAWA SHIGEHISA
TATSUTA SUMITAKA
AONO TOSHIKI

(54) BASE FOR RECORDING MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high-quality base for recording materials which is adequate as various kinds of bases for recording materials, such as photographic paper and thermosensitive recording paper and is improved in surface smoothness and rigidity simultaneously with good balance up to a sufficient level by providing at least one surface of raw paper consisting essentially of wood pulp with a layer contg. a swellable inorg. layer-like compd.

SOLUTION: This base for recording materials is formed by providing at least one surface of the raw paper essentially consisting of the wood pulp with the layer contg. the swellable inorg. layer-like compd. The ratio of the wood pulp in the raw paper is preferably ≥ 60 wt.%, more preferably 100 wt.%. If the base for recording materials is provided with the layer contg. the swellable inorg. layer-like compd. in such a manner, the swellable inorg. layer-like compd. embeds the fine recessed parts on the front surface of the raw paper. As a result, the surface smoothness of the base for recording materials is improved and the rigidity thereof is improved as well.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.09.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-38553

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月12日

(51) Int.Cl.⁹ 識別記号

G 0 3 C 1/76

B 4 1 M 5/40

D 2 1 H 27/00

G 0 3 C 1/79

F I

G 0 3 C 1/76

1/79

B 4 1 M 5/26

H

D 2 1 H 5/00

Z

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平9-188412

(22) 出願日 平成9年(1997) 7月14日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 玉川 重久

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 龍田 純隆

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 青野 俊明

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 中島 淳 (外4名)

(54) 【発明の名称】 記録材料用支持体

(57) 【要約】

【課題】 各種記録材料用支持体として好適で、表面平滑性及び剛度を同時にバランスよく向上させた高品質の記録材料用支持体を提供すること。

【解決手段】 木材パルプを主成分とする原紙の少なくとも一方の表面上に、膨潤性無機層状化合物を含有する層を設けたことを特徴とする記録材料用支持体である。ここでは、露出する2つの表面の内の少なくとも一方に、樹脂を主成分とする被覆層を設けた態様が好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 木材パルプを主成分とする原紙の少なくとも一方の表面上に、膨潤性無機層状化合物を含有する層を設けたことを特徴とする記録材料用支持体。

【請求項 2】 露出する 2 つの表面の内の少なくとも一方に、樹脂を主成分とする被覆層を設けた請求項 1 に記載の記録材料用支持体。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、記録材料用支持体 10 に関し、さらに詳しくは、写真印画紙、感熱記録紙等の各種記録材料用支持体として好適であり、表面平滑性及び剛性を同時にバランスよく向上させた高品質の記録材料用支持体に関する。

【0002】

【従来の技術】写真印画紙、感熱記録紙等の記録材料用支持体には、高い表面平滑性と剛性が要求される。このため、従来から、記録材料用支持体における表面平滑性と剛性を同時に改善する技術の開発研究が盛んに行われているが、満足な成果は未だ報告されていない。例えば、特開昭 5 8 - 6 8 0 3 7 号公報には、使用するパ 20 ルプの 4 2 メッシュ残留分を 2 0 - 4 5 % に調整することが開示されているが、この場合には、表面平滑性の改善は十分でない上、剛性を低下させてしまうという問題がある。また、特開平 3 - 1 9 7 9 3 9 号公報には、パルプとして繊維壁厚さの薄いメーブルを使用することが開示されている。しかし、この場合には、表面平滑性についてはある程度改善されるものの、剛性の低下が著しいという問題がある。さらに、特開平 7 - 7 2 5 8 号公報には、叩解後のパルプの重量繊維長を規定すること等 30 により、表面平滑性と剛性を改善する旨が開示されている。しかしながら、単に叩解後の最終紙料の重量平均繊維長を規定しただけでは、表面平滑性と剛性を同時にバランス良く、かつ十分なレベルにまで向上させることは実際上困難である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、写真印画紙、感熱記録紙等の各種記録材料用支持体として好適であり、表面平滑性及び剛性を同時にバランス良く、かつ十分なレベルにまで向上させた高品質の記録材料用支持体を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。即ち、

< 1 > 木材パルプを主成分とする原紙の少なくとも一方の表面上に、膨潤性無機層状化合物を含有する層を設けたことを特徴とする記録材料用支持体である。

< 2 > 露出する 2 つの表面の内の少なくとも一方に、 50

樹脂を主成分とする被覆層を設けた前記 < 1 > に記載の記録材料用支持体である。

【0005】

【発明の実施の形態】以下、本発明の記録材料用支持体について詳細に説明する。本発明の記録材料用支持体は、原紙の少なくとも一方の表面上に、膨潤性無機層状化合物を含有する層を設けてなる。

【0006】-原紙-

本発明の記録材料用支持体における原紙は、木材パルプを主成分としてなる。前記原紙における前記木材パルプの割合としては、6 0 重量%以上が好ましく、1 0 0 重量%がより好ましい。前記木材パルプとしては、特に制限はなく、本発明の目的に応じて適宜選択することができるが、本発明においては広葉樹晒クラフトパルプ (LBKP) が好適に挙げられる。針葉樹晒クラフトパルプ (NBKP) や広葉樹サルファイトパルプ (LBSP) 等の場合、記録材料用支持体における表面平滑性と剛性を同時にバランス良く、かつ十分なレベルにまで向上させることができないことがある。

【0007】前記木材パルプの叩解前の重量平均繊維長としては、0. 6 0 - 0. 7 4 mm 程度が好ましい。前記叩解前の重量平均繊維長が、0. 6 0 mm 未満であると、得られる記録材料用支持体の剛性が低下してしまうことがあり、一方、0. 7 4 mm を越えると、得られる記録材料用支持体の表面平滑性が低下してしまい、また、前記木材パルプの叩解前の重量平均繊維長は一般に 0. 5 - 0. 8 mm 程度であることから前記木材パルプの入手が困難になり、不便である。なお、前記重量平均繊維長は、例えば特開昭 6 0 - 6 9 6 4 9 号公報に記載された方法に準じて測定することができる。この測定に際しては、前記木材パルプの繊維を約 0. 0 0 1 重量% 程度含有する液量 5 0 - 1 0 0 m l の試料液が使用される。

【0008】前記木材パルプの叩解には、ビータやリファイナ等を使用できる。前記ビータやリファイナ等としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択でき、市販品を使用することができる。本発明において、前記叩解は、1 段階の叩解であってもよいし、少なくとも 2 段階 (2 段階以上) の多段階の叩解であってもよいが、叩解後の前記木材パルプの重量平均繊維長を前記好ましい範囲内に制御できる点で多段階の叩解が好ましく、これらの中でも運転コスト等を考慮すると 2 段階の叩解がより好ましい。2 段階の叩解の場合、異なる 2 種 (2 機) のビータやリファイナ等を使用して 2 段階の叩解を行ってもよいし、1 種 (1 機) のビータやリファイナ等を使用し、ビータやリファイナ等における刃型や回転数を変えて 2 段階の叩解を行ってもよい。これらの中でもリファイナを 2 機使用した場合が、叩解処理を連続で行うことができる等の点で好ましい。

【0009】前記木材パルプの叩解は、濾水度 (C.

S. F.) が 200~350cc まで行うのが好ましく、230~320cc まで行うのがより好ましい。前記叩解後の濾水度が、350cc を越えると、叩解後の前記木材パルプの重量平均繊維長が前記好ましい範囲内にあっても、フィブリル化が少なく、微細繊維が多いため、乾燥時の収縮により得られる記録材料用支持体の剛性が低下してしまうことがあり、200cc 未満であると、叩解後の前記木材パルプの重量平均繊維長が前記好ましい範囲内にあっても、フィブリル化が多いため、乾燥時の収縮が大となり、得られる記録材料用支持体の表面平滑性が低下してしまうことがある。

【0010】なお、前記濾水度は、JIS-P8121 の「パルプの濾水度試験方法」におけるカナダ標準形試験方法に従って測定することができる。

【0011】前記木材パルプの叩解後の重量平均繊維長としては、0.45~0.60mm 程度が好ましい。前記叩解後の重量平均繊維長が、0.45mm 未満であると、得られる記録材料用支持体の剛性が低下してしまうことがあり、一方、0.60mm を越えると、得られた記録材料用支持体の表面平滑性が低下してしまうことがある。

【0012】本発明においては、前記木材パルプの叩解後に得られる前記木材パルプのスラリー（以下「パルプ紙料」と称することがある）には、必要に応じて各種添加材、例えば、填料、乾燥紙力増強剤、サイズ剤、湿潤紙力増強剤、定着剤、pH 調整剤、その他の薬剤などが適宜添加される。

【0013】前記填料としては、例えば、炭酸カルシウム、クレー、カオリン、白土、タルク、酸化チタン、珪藻土、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等が挙げられる。前記乾燥紙力増強剤としては、例えば、カチオン化澱粉、カチオン化ポリアクリルアミド、アニオン化ポリアクリルアミド、カルボキシ変成ポリビニルアルコール等が挙げられる。前記サイズ剤としては、例えば、脂肪酸塩、ロジン、マレイン化ロジン等のロジン誘導体、パラフィンワックス、アルキルケテンダイマー、アルケニル無水琥珀酸 (ASA)、エポキシ化脂肪酸アミド等が挙げられる。

【0014】前記湿潤紙力増強剤としては、例えば、ポリアミンポリアミドエビクロロヒドリン、メラミン樹脂、尿素樹脂、エポキシ化ポリアミド樹脂等が挙げられる。前記定着剤としては、例えば、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム等の多価金属塩、カチオン化澱粉等のカチオン性ポリマー等が挙げられる。前記 pH 調整剤としては、例えば苛性ソーダ、炭酸ソーダ等が挙げられる。

【0015】前記その他の薬剤としては、例えば、消泡剤、染料、スライムコントロール剤、蛍光増白剤等が挙げられる。また、必要に応じて柔軟化剤等を添加することもできる。

【0016】前記柔軟化剤については、例えば、新・紙加工便覧（紙業タイム社編）554~555 頁（1980 年発行）に記載があるが、特に分子量 200 以上のものが好ましい。この柔軟化剤は、炭素数 10 以上の疎水性基を有し、セルロースと自己定着するアミン塩又は第 4 級アンモニウム塩となっている。前記柔軟化剤の具体例としては、無水マレイン酸共重合体とポリアルキレンポリアミンとの反応生成物、高級脂肪酸とポリアルキレンポリアミンとの反応生成物、ウレタンアルコールとアルキル化剤との反応生成物、高級脂肪酸の 4 級アンモニウム塩等が挙げられるが、特に無水マレイン酸共重合体とポリアルキレンポリアミンとの反応生成物、ウレタンアルコールとアルキル化剤との反応生成物が好ましい。

【0017】これらの各種添加材等は、1 種単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。また、これらの各種添加材等の前記パルプ紙料中への添加量としては、本発明の目的を害しない範囲において適宜選択でき、通常 0.1~1.0 重量% が好ましい。

【0018】前記パルプ紙料の抄紙は、例えば、手抄紙機、長網抄紙機、丸網抄紙機、ツインワイヤマシン、コンビネーションマシンなどを用いて行うことができる。本発明においては、これらの手段によって抄造され、乾燥され、巻き取られた原紙に、サイズプレス、タブサイズなどの公知の方法により、表面サイズ処理やカレンダー処理を施すことができる。一般に、前記表面サイズ処理は、前記乾燥の前後のいずれかにおいて行われ、前記カレンダー処理は、前記乾燥の後から前記巻取りの間に行われる。

【0019】前記表面サイズ処理に使用される処理液には、例えば、水溶性高分子、サイズ剤、吸湿性物質、顔料、pH 調整剤、エポキシ化脂肪酸アミド (EFA)、ポリアミンポリアミドエビクロロヒドリン、染料、蛍光増白剤などが含まれていてもよい。

【0020】前記水溶性高分子としては、例えば、カチオン化澱粉、ポリビニルアルコール、カルボキシ変成ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースサルフェート、ゼラチン、カゼイン、ポリアクリル酸ナトリウム、スチレン-無水マレイン酸共重合体ナトリウム塩、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム等が挙げられる。

【0021】前記サイズ剤としては、例えば、石油樹脂エマルジョン、スチレン-無水マレイン酸共重合体アルキルエステルのアンモニウム塩、ロジン、高級脂肪酸塩、アルキルケテンダイマー (AKD) 等が挙げられる。

【0022】前記吸湿性物質としては、例えば、スチレン-ブタジエン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリエチレン、塩化ビニリデン共重合体等のラテックス・エマルジョン類、グリセリン、ポリエチレングリコール等が挙げられる。

【0023】前記顔料としては、例えば、炭酸カルシウム、クレー、カオリン、タルク、硫酸バリウム、酸化チタン等が挙げられる。前記pH調整剤としては、例えば、塩酸、苛性ソーダ、炭酸ソーダ等が挙げられる。

【0024】前記カレンダー処理は、前記表面サイズ処理を乾燥後に行う場合には、表面サイズ処理の前後のいずれにおいても実施することができるが、各種処理を実行した最終の仕上げ工程でカレンダー処理を実施するのが好ましい。カレンダー処理に使用する金属ロールや弾性ロールは、通常の紙の製造に用いられる公知のものが使用される。

【0025】前記カレンダー処理により、記録材料用支持体に使用される原紙は、最終的に $50 \sim 250 \mu\text{m}$ の厚みに調整される。なお、原紙の密度としては、 $0.8 \sim 1.3 \text{ g/m}^3$ が好ましく、 $1.0 \sim 1.2 \text{ g/m}^3$ が好ましい。

【0026】なお、本発明の記録材料用支持体には、帯電防止、カール防止等のために各種のバックコート層を塗設することができる。また、前記バックコート層には、特公昭52-18020号、特公昭57-9059号、特公昭57-53940号、特公昭58-56859号、特開昭59-214849号、特開昭58-184144号等の各公報に記載されている無機帯電防止剤、有機帯電防止剤、親水性バインダー、ラテックス、硬化剤、顔料、界面活性剤等を適宜組み合わせ含有させてもよい。

【0027】膨潤性無機層状化合物を含有する層—前記膨潤性無機層状化合物としては、例えば、ベントナイト、ヘクトライト、サボナイト、テニオライト、テトラシクマイカ、ビーデライト、ノントロナイト、スチブンサイト、ハイデライト、モンモリロライト、タルク、りん酸ジルコニウム、雲母群などの膨潤性粘土鉱物類、膨潤性合成雲母、膨潤性合成スメクタイト等が挙げられる。

【0028】これらの膨潤性無機層状化合物は、 $10 \sim 15$ オングストロームの厚みの単位結晶格子層からなる積層構造を有し、格子内金属置換が他の粘土鉱物より著しく大きい。その結果、格子層は、正電荷不足を生じ、それを補償するために層間に Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等の陽イオンを吸着している。これらの層間に介在している陽イオンは、交換性陽イオンと呼ばれ、色々な陽イオンと交換する。特に層間の陽イオンが、 Li^+ 、 Na^+ の場合、イオン半径が小さいため、層状結晶格子間の結合が弱く、水により大きく膨張する。その状態でシェアーをかけると容易に劈開し、水中で安定したゾルを形成する。なお、このゾルは、通常、透明性に優れる。前記例示の中でも、本発明においては、ベントナイト及び膨潤性合成雲母がこの傾向が強いので好ましく、膨潤性合成雲母がより好ましく、フッ素系膨潤性合成雲母が特に好ましい。

【0029】前記膨潤性合成雲母としては、Naテトラシクマイカ： $\text{NaMg}_{2.5}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ 、Na又はLiテニオライト： $(\text{NaLi})\text{Mg}_2\text{Li}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ 、Na又はLiヘクトライト： $(\text{NaLi})_{1/3}\text{Mg}_{2/3}\text{Li}_{1/3}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ などが好適に挙げられる。

【0030】前記膨潤性合成雲母における、厚みとしては、厚くとも $0.1 \mu\text{m}$ ($0.1 \mu\text{m}$ 以下)であり、厚くとも $0.05 \mu\text{m}$ ($0.05 \mu\text{m}$ 以下)が好ましく、 $1 \sim 50 \text{ nm}$ がより好ましい。また、面サイズとしては $1 \sim 20 \mu\text{m}$ が好ましい。前記膨潤性合成雲母の拡散性を制御する観点からは、前記厚みは薄いほど好ましく、前記平面サイズは塗布面の平滑性及び透明性を悪化しない範囲で大きいほど好ましい。したがって、前記膨潤性合成雲母のアスペクト比としては、該膨潤性合成雲母を含む塗布液の塗布適性を該しない範囲で大きい程好ましく、小さくとも20 (20以上)であり、100 (100以上)が好ましく、小さくとも200 (200以上)がより好ましく、小さくとも500 (500以上)が特に好ましい。なお、粒子の大きさとして平均長径は、 $0.3 \sim 20 \mu\text{m}$ であり、 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましく、 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ がより好ましい。

【0031】前記膨潤性無機層状化合物を含有する層は、バインダーを含有し、該層における、該膨潤性無機層状化合物と該バインダーとの重量比 (膨潤性無機層状化合物/バインダー) は、 $100/5 \sim 100/100$ が好ましく、 $100:5 \sim 100:50$ がより好ましい。前記重量比が、 $100/5$ を下回ると前記膨潤性無機層状化合物を添加した効果が十分に発揮されず、記録材料用支持体の表面平滑性を十分に改善することができないことがあり、 $100/100$ を上回っても、それに見合う硬化が得られず、塗布適性にも劣ることがある。

【0032】なお、前記バインダーとしては、水溶性ポリマーが好適に挙げられる。前記水溶性ポリマーとしては、水に容易に溶解する性質を有し、ゼラチンが代表的であるが、その他の親水性コロイドなども挙げられる。具体的には、ゼラチン、ゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼイン等の蛋白質、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル類等のセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ、スターチ、澱粉誘導体などの糖誘導体、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド等の単一あるいは共重合体等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上併用してもよい。これらの中でもゼラチンが好ましい。

【0033】前記ゼラチンとしては、石灰処理ゼラチンの外、酸処理ゼラチンを用いてもよく、ゼラチン加水分解物、ゼラチン酵素分解物等も用いることができる。ま

た、前記ゼラチン誘導体としては、ゼラチンに例えば酸ハライド、酸無水物、イソシアネート類、ブロム酢酸、アルカンサルトン類、ビニルスルホンアミド類、マレインイミド化合物類、ポリアルキレンオキシド類、エポキシ化合物類等の種々の化合物を反応させて得られるものが挙げられる。1 種単独で使用してもよいし、2 種以上併用してもよい。

【0034】前記膨潤性無機層状化合物を含有する層は、前記膨潤性無機層状化合物と前記バインダーとを少なくとも含有し、更に必要に応じて、上述の各種添加材を適宜含有する塗布液を、前記原紙の少なくとも一方の表面に塗布し、乾燥することにより、該原紙上に設けることができる。前記塗布液を前記原紙の少なくとも一方の表面に塗布する際における該膨潤性無機層状化合物の固形分としては、 $0.01 \sim 10 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.05 \sim 5 \text{ g/cm}^2$ がより好ましい。前記固形分が、 0.01 g/m^2 未満であると、平滑性の向上効果が十分でないことがあり、 10 g/m^2 を越えると、塗布適性の点で問題となることがある。前記塗布液の粘度としては、 $5 \sim 500 \text{ cP}$ が好ましく、 $30 \sim 200 \text{ cP}$ がより好ましい。前記粘度が、 5 cP 未満であると、原紙内部への浸透により、平滑性の向上効果が十分でないことがあり、 500 cP を越えると、塗布適性の点で問題となることがある。

【0035】なお、前記塗布液の塗布は、該塗布液を前記原紙に含浸させてしまうことがないような手法により好適に行うことができ、具体的には、カーテンコーター、ロールコーター、ゲートロールコーター、リバースロールコーター、エアナイフコーター、ブレードコーター、スプレーコーターなどが挙げられる。これらは、1 つを単独で用いてもよいし、2 以上を併用してもよい。これらの中でも、カーテンコーターを用いた塗布は、前記膨潤性無機層状化合物を含有する層の表面平滑性を向上させることができる点で好ましい。

【0036】以上のようにして、前記膨潤性無機層状化合物を含有する層を記録材料用支持体に設けると、該膨潤性無機層状化合物が前記原紙表面上の微細な凹部を埋めることにより、該記録材料用支持体の表面平滑性を向上させると共にその剛性をも向上させることができる。

【0037】一被覆層—
本発明においては、前記原紙における少なくとも一方の表面に前記膨潤性無機層状化合物を含有する層を設けたものを、そのまま記録材料用支持体としてもよいし、更にこれの少なくとも一方の表面（露出する表面の内の少なくとも一方）に、好ましくは両面に、樹脂を主成分とする被覆層を設けたものを記録材料用支持体としてもよい。

【0038】前記被覆層においては、前記樹脂が 50 重量%以上を占めるが好ましく、70 重量%以上を占めるのがより好ましい。前記樹脂が 50 重量%未満である

と、製膜適性上問題となることがある。前記被覆層は、単層構造であってもよいし、2 層、3 層等の積層構造乃至多層構造であってもよい。

【0039】前記樹脂としては、フィルム形成能のある樹脂が挙げられ、このようなフィルム形成能のある樹脂の中でも耐水性樹脂が好適に挙げられる。このような耐水性樹脂としては、 $170 \sim 345^\circ\text{C}$ で溶融押出することのできるものの中から適宜選択して用いることができるが、通常は、ポリエチレン、ポリプロピレン等の α -オレフィンの単独重合体及びこれらの混合物などのポリオレフィン樹脂が特に好適に用いられる。

【0040】前記ポリエチレンとしては、密度が 0.941 g/cm^3 である高密度ポリエチレン (HDPE)、 $0.910 \sim 0.925 \text{ g/cm}^3$ である低密度ポリエチレン (LDPE)、線状低密度ポリエチレン (LLDPE) 等の何れでもよいが、記録材料用支持体の剛性を重視する場合には、ポリプロピレン、前記高密度ポリエチレン (HDPE)、線状低密度ポリエチレン (LLDPE)、これらの混合物等を用いるのが好ましい。これらの樹脂は、1 種単独で使用してもよいし、2 種以上を混合して併用してもよい。

【0041】本発明においては、乳剤を塗布する側の被覆層について、該被覆層が単層である場合には該被覆層に、該被覆層が多層である場合にはその内の少なくとも 1 層に、画質を良好にする観点から、二酸化チタン等の無機顔料、ブルーイング剤、蛍光増白剤、酸化防止剤等を含有させてもよく、特に二酸化チタンを含有させるのが好ましい。また、該被覆層が多層である場合には原紙に接する最下層に、原紙との接着性を良好にする観点から、粘着性付与剤樹脂、接着性樹脂等を含有させることもできる。さらに必要に応じて、適宜、酸化防止剤、剥離剤、中空ポリマー等を含有させてもよい。

【0042】前記二酸化チタンを前記被覆層に含有させる場合、その形態としては、アナターゼ型であっても、ルチル型であってもよいが、白色度を優先する場合にはアナターゼ型が好ましく、鮮鋭度を優先する場合にはルチル型が好ましい。また、白色度及び鮮鋭度の双方を考慮して、アナターゼ型とルチル型とをブレンドして用いてもよいし、二酸化チタンを含有する被覆層を 2 層として、一方の層にアナターゼ型二酸化チタンを含有させ、他方の層にルチル型二酸化チタンを含有させてもよい。

【0043】二酸化チタンの平均粒子サイズとしては、 $0.1 \sim 0.4 \mu\text{m}$ が好ましい。前記平均粒子サイズが、 $0.1 \mu\text{m}$ 未満であると被覆層中に均一に混合分散することが困難となり、 $0.4 \mu\text{m}$ を超えると十分な白色度が得られない上、被覆層の表面に突起が生じ、画質に悪影響を及ぼすことがある。

【0044】前記二酸化チタンは、粒子表面がシランカップリング剤で処理されているのが好ましく、前記シランカップリング剤としては、末端がエトキシ変性あるい

はメトキシ変性されているものが好ましい。前記シランカップリング剤の処理量としては、二酸化チタンに対し0.05~2.5重量%が好ましく、0.5~2.0重量%がより好ましい。前記処理量が、0.05重量%未満であると、シランカップリング剤による表面処理効果が十分でないことがあり、2.5重量%を超えると二酸化チタンに対し過剰な処理となる。

【0045】また、二酸化チタン表面には、二酸化チタン顔料の活性を抑制するため、該シランカップリング剤表面処理を実施する前に無機表面処理剤で表面処理することが好ましい。前記無機表面処理剤としては、例えば、 Al_2O_3 、 SiO_2 の少なくとも1つであることが好ましく、この無機表面処理剤の処理量は、二酸化チタンに対して0.01~1.8重量%が好ましく、0.2~1.0重量%がより好ましい（無水物の形で計算して）。

【0046】二酸化チタンの表面が無機表面処理されていないと、二酸化チタンの耐熱性が低く、320℃前後の押出ラミネートに使用した場合に、二酸化チタンが黄変してしまう可能性がある。また、二酸化チタンの活性が抑制されないため、二酸化チタン粒子が凝集し、押し出しラミネート出口近傍に異物の押し出しを防ぐために一般に設けられている20~400メッシュ相当の金属製の濾網に引っかかり、押し出し機内の圧力上昇を引き起こす可能性もある。

【0047】一方、二酸化チタンに対し無機表面処理剤の処理量が、1.8重量%以上となると無機表面処理剤の表面に水分が付着し易くなり、押し出しラミネートに使用すると著しくダイリップ汚れの成長が早くなる。

【0048】二酸化チタンは、高級脂肪酸の金属塩、高級脂肪酸エチル、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸、ポリオレフィンワックス等を分散助剤として用い、2本ロール、3本ロール、ニーダー、バンバリーミキサー、連続混練等の混練機で前記樹脂中に練り込まれる。前記分散助剤としては、ステアリン酸金属塩が好ましく、ステアリン酸亜鉛がより好ましい。こうして二酸化チタン顔料が練り込まれた前記樹脂は、ペレット形状に成形され二酸化チタン顔料のマスタバッチとして用いられる。

【0049】前記ペレット中の二酸化チタン濃度としては、30~75重量%程度であることが好ましく、前記ペレット中の前記分散助剤の濃度としては、0.5~10重量%程度が好ましい。二酸化チタン濃度が30重量%未満となるとペレットのカサが大きくなり、逆に75重量%を超えると二酸化チタンの分散性が悪くなるとともにペレットにひび割れが生じ易くなる。また、二酸化チタンを含有するマスタバッチは、使用前に50~90℃、2時間以上のドライ乾燥あるいは真空乾燥するのが好ましい。

【0050】前記被覆層における前記二酸化チタンの含有量としては、5~50重量%が好ましく、8~45重

量%がより好ましい。前記含有量が5重量%未満であると、解像度が劣ることがあり、50重量%を超えると、製造時にダイすじが発生することがある。

【0051】前記ブルーイング剤としては、一般に知られる群青、コバルトブルー、酸化磷酸コバルト、キナクリドン系顔料等とそれらの混合物が挙げられる。ブルーイング剤の粒子径は特に制限されるものではないが、通常、0.3~10 μm の範囲であることが好ましい。本発明において、ブルーイング剤を被覆層の最上層に用いる場合には、0.2~0.4重量%、下層側に用いる場合には0~0.15重量%含有させるのが好ましい。

【0052】前記酸化防止剤の前記被覆層中の含有量としては、前記被覆層を形成する樹脂に対し、50~1、000ppm程度が好ましい。こうして作製された二酸化チタン顔料等を含有するマスタバッチは、前記被覆層を形成する樹脂を用いて適宜希釈し、押し出しラミネート用に供される。

【0053】前記粘着付与剤樹脂としては、ロジン誘導体樹脂、テルペン樹脂（例えば、高分子 β -ビネン）、クマロン・インデン樹脂及び石油系炭化水素樹脂等の中から適宜選択される。これらは、1種単独で用いてもよく、2種以上を混合して併用してもよい。

【0054】前記石油系炭化水素樹脂としては、例えば、脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、ジシクロペンタジエン系石油樹脂、共重合系石油樹脂、水添系石油樹脂及び脂環族系石油樹脂等が挙げられる。前記脂肪族系石油樹脂としては、特に炭素原子数5のものが好ましい。前記芳香族系石油樹脂としては、特に炭素原子数9のものが好ましい。

【0055】前記粘着付与剤樹脂の配合量としては、前記被覆層を形成する樹脂に対し、通常0.5~60重量%であり、10~35重量%が好ましい。前記配合量が、0.5重量%未満となると、接着不良となることがあり、60重量%を超えると製造時のネックインが発生し易くなることがある。

【0056】前記接着性樹脂としては、例えば、アイオノマー、エチレン酢酸ビニル共重合体（EVA）、エチレン-アクリル酸共重合体、これらの金属塩等が挙げられる。前記接着性樹脂の配合量としては、前記被覆層を形成する樹脂に対し、通常20~500重量%であり、50~200重量%が好ましい。なお、本発明においては、前記粘着付与剤樹脂と前記接着性樹脂とを併用してもよい。

【0057】前記被覆層は、加熱溶融した前記二酸化チタン等を含有するペレットを溶融し、必要に応じて前記被覆層を形成する樹脂で希釈して溶融し、走行させた前記原紙上に、通常ラミネート法、逐次ラミネート法、又は、フィートブロックタイプ、マルチマニホールドタイプ、マルチスロットタイプ等の単層若しくは多層押出ダイ、ラミネーター等によるラミネート法のいずれかの方

法により被覆することにより、形成される。前記単層若しくは多層押出用ダイの形状としては、特に制限されるものではないが、一般に、Tダイ、コートハンガーダイ等が好適に挙げられる。

【0058】本発明においては、前記樹脂を、前記膨潤性無機層状化合物を含有する層を設けた原紙一方又は両方の表面に被覆する前に、該原紙に、コロナ放電処理、火炎処理、グロー放電処理、又はプラズマ処理などの活性化処理を施すことが好ましい。

【0059】前記膨潤性無機層状化合物を含有する層側の表面に形成される被覆層の厚みとしては、被覆層が単層に形成される場合には、 $10 \sim 60 \mu\text{m}$ が好ましく、被覆層が多層に形成される場合には、例えば3層に形成される場合、例えば、最上層の厚みは $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$ 、中間層の厚みは $5 \sim 50 \mu\text{m}$ 、最下層の厚みは $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましい。なお、乳剤塗布側とは反対側（裏面）に形成される被覆層の厚みとしては、 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましい。

【0060】前記膨潤性無機層状化合物を含有する層側の表面には、光沢面、又は特開昭55-26507号公報記載の微細面、マット面又は絹目面の型付けがされ、乳剤塗布側とは反対側（裏面）の被覆層表面には、無光沢面の型付けがされる。さらに、型付けした後のこれらの表面には、コロナ放電処理、火炎処理などの活性化処理を施すことができ、活性化処理後に特開昭61-846443号公報に記載のような下引き処理を行うこともできる。

【0061】以上の本発明の記録材料用支持体は、各種の写真構成層が塗設されるカラー写真印画紙、白黒写真印画紙、写植印画紙、反転写真材料、銀塩拡散転写法ネガ及びポジ印刷材料、インク受容層が塗設される感熱記録紙、インクジェット記録紙、コピー用紙、電子写真用記録紙などの各種記録材料用支持体として好適に用いることができる。これらの中でも、特に写真印画紙、感熱記録紙の支持体として特に好適に用いることができる。

【0062】

【実施例】以下に、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0063】（実施例1～5及び比較例1～5）広葉樹晒クラフトパルプ（LBKP）100重量部からなる木材パルプをダブルディスクリファイナーを用いて、カナディアンフリーネス250ccまで叩解し、カチオン澱粉1.5重量部、アルキルケテンダイマー0.5部、エポキシ化ベンヘン酸アミド0.2重量部、及びポリアミドポリアミンエビクロロヒドリン0.3重量部をいずれも前記木材パルプに対する絶対乾燥重量比で添加し、長網抄紙機を用いて坪量 160 g/cm^2 となるように抄紙して原紙を作製した。

【0064】なお、前記抄紙の際、固形分としてゼラチン5重量部及び膨潤性合成雲母（コブケミカル社製、ソマシフME100）1重量部と水94重量部とを含む組成の塗布液を前記原紙の一方の表面上にカーテンコーターを用いて塗布した。前記塗布液の塗布量は、 25 cc/m^2 であった。その後、ドライヤーを用いてこれを乾燥し、水分7%とした後、カレンダーにて密度 1.02 g/cm^3 である、膨潤性合成雲母を含有する層を設けた原紙を作製した。

【0065】この原紙のワイヤー面側にコロナ放電処理を行った後、溶融押出機を用いて高密度ポリエチレンを厚みが $30 \mu\text{m}$ となるように被覆し、マット面からなる被覆層を形成した（この面を「裏面」と称する）。

【0066】この裏面の前記被覆層の表面をコロナ放電処理した後、該裏面の前記被覆層の表面に、帯電防止剤として酸化アルミニウム（日産化学工業（株）製、アルミナゾル100）／二酸化珪素（日産化学工業（株）製、スノーテックスO） $= 1/2$ （重量比）を水に分散させて乾燥後の重量で 0.2 g/m^2 となるように、これを塗布した（これを「裏PEラミ品」と称する）。

【0067】一方、前記原紙のウェルト面側に、コロナ放電処理を行い、二酸化チタン10重量%及び微量の群青を含有した低密度ポリエチレンを、厚みが $30 \mu\text{m}$ となるように溶融押出して被覆し、光沢に富む被覆層を形成した（この面を「表面」と称する）。この表面の前記被覆層の表面にコロナ放電処理を行った後、ゼラチンを乾燥後の重量で 0.1 g/m^2 となるように下塗りした。以上により、実施例1の記録材料用支持体を作製した。前記塗布液の組成を表1に示すように変更した外は実施例1と同様にして、実施例2～5及び比較例1～5の記録材料用支持体を作製した。

【0068】各記録材料用支持体に、通常のゼラチン・ハロゲン化銀写真乳剤を塗布し、写真印画紙を作製した。得られた写真印画紙を露光、現像処理し、検査用サンプルを得た。各検査用サンプルの画面の表面平滑性を、サンプル見本と相対して視覚的に比較し、5段階の評価を行った。この表面平滑性の評価においては、5が最も優れ、1に近づくにつれて順次劣化し、1が最も劣ることを意味している。この表面平滑性の評価により、2以下とされたものは商品価値が無い。また、各検査用サンプルの剛性（腰）を触手時の感触にて調べ、その結果をA～Eの5段階で評価した。この剛性の評価においては、Aが最も優れ、Eに近づくにつれて順次劣化し、Eが最も劣ることを意味している。この表面平滑性の評価により、D以下とされたものは商品価値が無い。

【0069】

【表1】

		実 施 例					比 較 例				
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
液組成	ゼラチン	5	5	5	5	3	—	5	5	—	—
	ポリビニルアルコール	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—
	スターチ	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5
重量部	膨潤性合成雲母	1	1	0.5	2	1.5	—	—	—	—	—
	TiO ₂	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—
	水	94	94	94.5	93	95.5	100	95	94	95	95
塗布量	液量(cc)	25	15	25	25	25	25	25	25	25	25
	固形分 (g/m ²)	1.5	0.9	1.375	1.75	1.125	0	1.25	1.50	1.25	1.25
表面平滑性		5	4	4	5	5	1	2	2	2	2
剛性		B	C	B	A	B	E	C	C	D	D

【0070】表1の結果から、膨潤性合成雲母を含有する層を設けなかった比較例1～5では、膨潤性合成雲母を含有する層を設けた実施例1～5に比べて、記録材料用支持体における表面平滑性及び剛性が十分でないことが明らかである。また、実施例1～5では、表面平滑性及び剛性を同時にバランス良く、かつ十分なレベルにまで向上させた高品質の記録材料用支持体を得られたことが明らかである。

【0071】

【発明の効果】本発明によると、前記従来における諸問題を解決することができ、写真印画紙、感熱記録紙等の各種記録材料用支持体として好適であり、表面平滑性及び剛性を同時にバランス良く、かつ十分なレベルにまで向上させた高品質の記録材料用支持体を提供することができる。